

## 明細書

### フラーレンの製造方法

#### 発明の背景

##### 【0001】

本発明は、炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は熱分解させることによって、新しい炭素材料であるフラーレン（球殻状の炭素分子、例えば、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>86</sub>、C<sub>88</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>92</sub>、C<sub>94</sub>、C<sub>96</sub>等があり、更には、トルエンやキシレン等の通常の溶媒に溶けない高次フラーレンも含む）を製造する方法に関する。

##### 【0002】

近年、前記したように、球殻状の炭素分子であるフラーレンが発見され、特殊な分子構造から特異な物性を示すので、その性質及び用途開発についての研究が盛んに進められている。フラーレンは例えば、ダイヤモンドコーティング、電池材料、塗料、断熱材、潤滑材、医薬品、化粧品などの分野への応用が期待されている。フラーレンの製造方法としては、アーク放電法、抵抗加熱法、レーザー蒸発法や燃焼法等が知られているが、例えば、ベンゼンやトルエンなどの環状芳香族炭化水素を不完全燃焼させる燃焼方法は、大量のフラーレンを安価に製造する方法として期待されている。

##### 【0003】

燃焼法によってフラーレンを製造する方法として、例えば、アメリカ特許5,273,729号公報やアメリカ公開特許公報U.S.2003/0041732号に開示されている。これらの方法においては、減圧下の反応炉内で炭化水素燃料を不完全燃焼させてフラーレンを生成させ、反応炉から発生する排ガスに含まれるフラーレンと煤状物(soot)を含む混合物（以下、単に「フラーレンを含む煤状物」という場合もある）を、フィルターによって回収し、この回収した混合物からフラーレンを溶媒等で分離していた。そして、特に、反応炉から発生する排ガスの温度は1500～2000°Cと極めて高いので、一旦冷却手段を介して300°C以下にし、前記したフィルターを通過させていた。

##### 【0004】

しかしながら、大量のフラー<sup>レン</sup>を以上の製造方法によって製造しようとすると、大量の排ガスを短時間で冷却する必要があり、大型の冷却手段と大量の冷却水で必要があった。また、冷却手段を効率化するために、排ガスと冷却部分との接触面積を増やすと、その部分に煤や固化したフラー<sup>レン</sup>が溜まり、冷却手段が閉塞しやすいという問題があった。

更には、炭化水素燃料の種類にもよるが、反応炉からの排ガス中には、多環状芳香族化合物（P A H）等の芳香族化合物が含まれる。この芳香族化合物は一般に気化温度が300℃以下であるので、反応炉からの排ガスの温度を300℃以下に下げて、フィルターでフラー<sup>レン</sup>を含む煤状物を回収すると、液化又は固化した芳香族化合物が煤状物に混ざってしまう。フラー<sup>レン</sup>と芳香族化合物の溶媒への溶解度を比較すると、一般的に芳香族化合物の溶解度の方が高い。そのため、フラー<sup>レン</sup>を含む煤状物を溶媒で抽出すると、フラー<sup>レン</sup>類のみを選択的に抽出することは困難で、煤状物中の芳香族化合物の殆どが、抽出液へ同時に抽出してしまう。この抽出液からフラー<sup>レン</sup>を固体として得るべく、例えば抽出液を濃縮及び乾燥したり、抽出液を濃縮して析出した固形分を濾別し乾燥して（主としてフラー<sup>レン</sup>を含む）固体を得たとしても、この固体中には、通常0.01～10%程度の、多環状芳香族化合物が含まれ、これらの中には、人体に対して有害なものが含まれている場合がある。

#### 発明の概要

##### 【0005】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、反応炉から発生する排ガス、即ち、フラー<sup>レン</sup>及び煤状物を含む気流を冷却する冷却手段の能力を軽減させることが可能なフラー<sup>レン</sup>の製造方法を提供することを第1の目的とする。

また、排ガス中に多環状芳香族化合物を含む場合には、これを容易に除去することが可能なフラー<sup>レン</sup>の製造方法を提供することを第2の目的とする。

##### 【0006】

前記目的に沿う本発明に係るフラー<sup>レン</sup>の製造方法は、反応炉内で炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解することにより、フラー<sup>レン</sup>及び煤状物を含む高温の気流（排ガス）を生成させる第1工程と、前記フラー<sup>レン</sup>

ン及び煤状物を含む気流を、多孔質セラミック材及び多孔質金属材の何れか1を素材とする耐熱性濾材を使用したフィルター装置によって、前記フラーレンと煤状物との混合物を回収する第2工程と、前記混合物から前記フラーレンを回収する第3工程とを有している。

これによって、フィルター装置に、比較的高温の気流を流すことができるので、反応炉からフィルター装置に流すフラーレン及び煤状物を含む気流の温度を高温に保つことができる。

#### 【0007】

ここで、前記第1工程で発生した高温の気流の温度を、温度調整手段によって300℃を超える600℃以下の範囲（更に、好ましくは、350～500℃）に温度調整するのが好ましい。これによって、多環状芳香族化合物を気化状態に維持することができ、多環状芳香族化合物が耐熱性濾材を気体のままで通過し、煤状物とフラーレンの混合物に混入しない。多環状芳香族化合物は、ベンゾピレンに代表されるように、芳香族化合物の中でも組成的に水素原子の割合が少なく、フラーレン類と類似している。従って、フラーレン類に混在している場合にはフラーレンの反応性を阻害したり、フラーレンの固有の性質に影響を与える可能性がある。また、これら多環状芳香族化合物の中には、人体に対して有害なものが含まれている場合があり、安全性の面から、極力低減するのが好ましい。なお、気流の温度が600℃を超えると、フラーレンの一部又は全部が気化するので好ましくない。

#### 【0008】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、第3工程における混合物からのフラーレンの回収は、前記混合物を溶媒（溶剤）に溶かして前記フラーレンを分離回収する方法A、前記混合物を無酸素状態で高温加熱し、前記フラーレンを気化させて、前記煤状物から分離する方法Bがある。なお、方法Aと方法Bを組み合わせて、混合物からフラーレンの分離を行うこともでき、この場合は、溶媒に溶けないフラーレンを方法Bによって回収することができる。

溶媒としては、煤状物は溶かさないでフラーレンを溶かす、例えば、トルエンやキシレン等が使用される。

### 【0009】

また、本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記耐熱性濾材の素材は、多孔質セラミック又は多孔質金属からなっているので、フラーレンが固化状態（詳しくは微粉状態）を維持できる高温気流に対しては十分に耐えうる。この場合、煤状物の主体は、不定形炭素であり、その大きさは小さいもので、 $3 \sim 5 \mu m$ 程度であるので、これを通さない程度の大きさの気孔が耐熱性濾材に形成されている。気孔の大きさが十分に小さい場合（例えば、 $0.1 \sim 3 \mu m$ ）その厚みは薄い方が圧力損失が小さいので好ましく、例えば、 $0.5 \sim 5 mm$ 程度となる。耐熱性濾材がセラミックの場合には、セラミック材料としては、例えば、アルミナ、シリカ、炭化珪素、コジエライト（ $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ ）、ジルコニア又はこれらの複合材料からなって、高温下でも十分な機械的特性を有するものを使用する。

### 【0010】

なお、耐熱性濾材にセラミックを使用する場合には、薄くすると強度が下がり、また割れやすいので、多孔質金属を使用するのがよい。耐熱性濾材として多孔質金属を使用する場合、板材に多数の小孔を形成したものや、微小の開口部を有する金網を使用してもよいが、焼結金属製のものを使用すると、焼結金属自体が多数の気孔を有しているので、複雑な加工を行うことなく、製造価格が廉価となる。この場合の、焼結金属としては、例えば、オーステナイト系ステンレス鋼やその他のステンレス鋼があり、場合によっては通常の鉄、銅、真鍮、青銅、ニッケル、クロム、モリブデン、及びタンクステンの1又は2以上から選ばれる粉状又は繊維状金属、更にはこれに少量のセラミック微粉を混合した焼結金属であってもよい。また、耐熱性濾材として金属を用いた場合は、その厚みは $0.2 \sim 3 mm$ 程度と極めて薄く形成でき、これによって、圧力損失も小さくなる。

### 【0011】

そして、前記耐熱性濾材は、通過する気流の濾過流量能力を、例えば、 $0.2 \text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ 以上で、 $10 \text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ 以下の範囲（より好ましくは、 $1 \sim 5 \text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ ）にするのが、フラーレン及び煤の回収効率がよく、しかも、耐熱性濾材の逆洗時のフラーレン及び煤状物の剥離性がよいので好ましい。なお

、通過する気流の圧力（静圧力）は、耐熱性濾材の濾過流量能力に特に関係ないが、本発明においては、例えば、20～200 torr程度としている。濾過流量能力が、0.2 m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> / 分未満の場合には、広い面積の耐熱性濾材が必要となり、濾過流量能力が10 m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> / 分を超えると、微粉の煤状物が耐熱性濾材内に入り込み、逆洗時の圧力が過大となり、更には耐熱性濾材の目詰まりも発生しやすく、耐熱性濾材の寿命が短くなる。

#### 【0012】

本発明に係るフラーレンの製造方法においては、フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を生成する反応炉は、（1）下部に炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は熱分解するバーナがあって上部にフラーレン及び煤状物を含む気流の排気口がある正立型の反応炉、（2）上部に前記バーナがあって、下部に前記排気口がある倒立型の反応炉、（3）一方に前記バーナがあって他方に前記排気口を有する水平型の反応炉、（4）一方に前記バーナがあって他方に前記排気口を有する傾斜型の反応炉のいずれであっても適用可能であるが、特に、上部に前記バーナがあって、下部に前記排気口がある倒立型の反応炉を適用すると、反応によって発生する煤状物によってバーナが閉塞されず、煤状物が円滑に反応炉から搬出される。

なお、反応炉内の温度は、いずれの場合であっても、好ましくは1500～2500℃、圧力は好ましくは20～200 torr（更に、好ましくは30～80 torr）程度がよい。

#### 【0013】

本発明のフラーレンの製造方法において、前記フィルター装置は、それぞれ、前記耐熱性濾材からなって、多数の有底筒状の単位濾過エレメントを有し、該多数の単位濾過エレメントは複数の群に分割され、前記気流は、前記単位濾過エレメントの外側から内側に流入するようにするのが好ましい。この場合、各単位濾過エレメントの材料は、前述のように、多孔質セラミック又は多孔質金属で形成している。これによって、各群毎に単位濾過エレメントの洗浄（即ち、混合物の剥離）を行うことができ、結果として、フィルター装置の運転を止めないで、付着したフラーレン及び煤状物の回収を行うことができる。

各単位濾過エレメントの洗浄を行う場合には、単位濾過エレメントの内側から外側に、不活性ガス（例えば、窒素）を流すことによって行う。これによって、単位濾過エレメントの外側に付着した煤状物とフラーレンは、単位濾過エレメントの表面から剥離し、落下するので、回収することができる。

#### 図面の簡単な説明

##### 【0014】

図1は本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法の説明図である。図2はフラーレンを含む煤状物を加熱した際の重量減少を示したグラフである。図3はフラーレンを含む煤状物を加熱した際に発生したガスの定性分析結果を示すグラフである。図4は本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法に使用した耐熱性濾材の一例である焼結金属製の単位濾過エレメントの空気流比に対する圧力損失を示すグラフである。

#### 発明の詳細な説明

##### 【0015】

続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施例につき説明し、本発明の理解に供する。

図1に本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備10を示す。図に示すように、フラーレン製造設備10は、炭化水素燃料を不完全燃焼させてフラーレンを生成する反応炉11と、反応炉11から発生するフラーレン及び煤状物を含む気流からフラーレン及び煤状物を分離するフィルター装置12と、フィルター装置12から排出される気流を冷却するガス冷却手段13と、反応炉11内を減圧状態に保持しながら、反応炉11から発生する気流をフラーレン及び煤状物と共に外部に排出する減圧ポンプ14とを有している。以下、これらについて詳しく説明する。

##### 【0016】

この実施例では、フラーレンの生成は燃焼法を用いているので、反応炉11は、内部の圧力を大気圧に対して減圧条件、好ましくは真空に近い状態（例えば、20 torr以上200 torr以下）としている。この反応炉11は、上部に炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解するバーナ15が

設けられ、下部にフラーレン及び煤状物を含む高温の気流（以下、排ガスという）を外部に排出する排気口16が設けられている。これによって、反応炉11内で生成する煤状物によってバーナ15の噴出口が閉塞し難いという利点がある。なお、反応炉11の下部は、排気口16に向かって徐々に縮径し、反応炉11内で生成されたフラーレンを含む煤状物を、円滑に排気口16に吹き流す構造となっている。

#### 【0017】

反応炉11の内側は温度が1500～2000℃となるので、耐火物で内張りされ、外側は水冷された耐熱鋼又はステンレス鋼からなっている。

バーナ15には、炭化水素燃料の一例であるトルエンやベンゼン等の芳香族炭化水素燃料のガス状物に、酸素含有ガスを混合した燃料ガスが供給されている。なお、条件によってはアルゴンガス等の不活性ガスを燃料ガス中に加える場合もある。なお、この場合に、炭素／酸素のモル比は、例えば、0.97から1.36とするのがよい。

前記した炭化水素燃料としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の炭素数6～20の芳香族炭化水素が好適に用いられる。また、炭化水素燃料としては、これらの芳香族炭化水素に併用してヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素を用いてもよい。また、2個以上の5員環、2個以上の6員環、あるいは1個以上の5員環と1個以上の6員環との混合物からなる炭化水素燃料を用いてもよい。

#### 【0018】

反応炉11とフィルター装置12の間には、温度調整手段17が設けられている。この温度調整手段17は、耐熱性を有する金属材料（例えば、ステンレス鋼、耐熱鋼）で構成された配管通路18とその外側に水冷配管19を備えている。そして、反応炉11からのフラーレン及び煤状物を含む排ガスは、排気口16からこの配管通路18に対して接線方向に流れ込んでいる。これによって、フラーレン及び煤状物を含む排ガスは配管通路18内で旋回流となって、管壁に効率的に接して、例えば300～600℃（より、好ましくは、350～500℃）ま

で冷却されている。なお、排気口 16 を配管通路 18 に対して直角ではなくて、斜め方向に傾斜させ（例えば 5～30 度程度）排ガスの流れを配管通路 18 の進行方向に向けてよい。温度の調整は、配管通路 18 の長さ、冷却水の供給量又は冷却水の供給温度を変えることによって調整できる。このように、配管通路 18 内に旋回流を形成しながら排ガスを流すと、排ガス中に含まれている煤状物によって配管通路 18 が閉塞しにくいという利点がある。

この実施例においては、配管通路 18 の外側に螺旋状に水冷配管 19 を形成することによって、温度調整手段 17 を構成したが、配管通路 18 の外側をジャケット構造としてもよい。また、配管通路 18 を通過する煤状物含有ガスを乱流状態にすることによって、煤状物含有ガスの温度を積極的に下げることもできる。この場合は、配管通路 18 内に煤状物の閉塞が発生しやすいので、できる限り通過するガスの速度を増すのが望ましい。

#### 【0019】

温度調整手段 17 によって、所定温度に制御されたフラーレーン及び煤状物を含む排ガスは、フィルター装置 12 に供給される。フィルター装置 12 は、天井部 21 及び円筒状の胴体部 22 及び胴体部 22 の下部に一体として連結される円錐部 23 を備えてケーシング 24 を有している。胴体部 22 の下側には配管通路 18 の接続口 26 が設けられている。また、胴体部 22 及び円錐部 23 には、流入口から熱媒体を流入させて流出口から排出させることによりケーシング 24 の内側の表面温度を調整する調温ジャケット 27 が設けられている。流通させる熱媒体の種類、温度、流量を調整することによりケーシング 24 の内側表面温度を例えば、300℃に調整できる。

#### 【0020】

フィルター装置 12 の上部には、それぞれ耐熱性濾材によって構成される多数の単位濾過エレメント 30 が、その上端の開口部 31 が天井部 21 から上方に露出した状態で配置されている。単位濾過エレメント 30 は、下方が開放した隔壁板 32 によって、複数の濾過エレメント群に仕切られ、単位濾過エレメント 30 の主要部がケーシング 24 内に位置するように取付けられている。なお、単位濾過エレメント 30 は、円筒状となって底を有し、上端の開口部 31 が濾過された

排ガスの排気口となる。隔壁板32は、例えばステンレス鋼又はその他の耐熱鋼で作製することができ、隔壁板32に水冷ジャケット等の冷却手段を設けてもよい。

#### 【0021】

単位濾過エレメント30の開口部31には、単位濾過エレメント30に外表面側から内表面側に向けて排ガスを透過させる排気口33が設けられている。また、開口部31には単位濾過エレメント30に内表面側から外表面側に向けて、例えば非酸化性ガスの一例である窒素ガスを通過させる送気口34が設けられている。また、単位濾過エレメント30の材質としては、例えば、ステンレス鋼、インコネル、ハステロイ等の高温耐熱金属で作製された焼結金属製の耐熱性濾材が設けられている。ここで、焼結金属は多孔質金属材の一例となる。なお、耐熱性濾材の開口気孔率、開口気孔径、開口気孔の連通状態を制御することにより、濾過流量能力を $0.2 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ 以上としている。そして、その上限は $10 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ とするのが好ましい。また更に、好ましくは、濾過流量能力が $0.2 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ 以上 $6 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ 以下、実際の操業を考慮するならば、濾過流量能力を $1 \sim 5 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{分}$ としてもよい。

#### 【0022】

この実施例に係る単位濾過エレメント30は、一端が閉じられた中空体（筒状物）を例示しているが、両端が開放された筒状体からなる単位濾過エレメントを使用してもよい。この場合、筒状体は垂直方向に配置され、上下に接続口を設けて、例えば、上側から吸引し、下側から必要に応じて逆洗ガスを送ってもよい。

また、単位濾過エレメント30の耐熱性濾材として金属を使用する場合には、例えば、その厚みを $0.2 \sim 3 \text{ mm}$ 程度と薄くすることもできる。

#### 【0023】

そして、この実施例においては、単位濾過エレメントは垂直に配置されているが、水平に配置してもよく、この場合、単位濾過エレメントとして両端開放の筒状体を用い、両側から排ガスを吸引する等してフラーインを含む煤状物を濾過することもできる。

更には、この実施例において、筒状の単位濾過エレメントには外側から内側に向けてガスを流しているが、筒状の単位濾過エレメントの内側から外側に向けてガスを流すようにしてもよい。この場合、筒状の単位濾過エレメントは下端が開放し、逆洗時に重力によって下方に落下させるのが好ましい。

#### 【0024】

各単位濾過エレメント30の開口部31に設けられた排気口33は、それぞれ開閉バルブ35を介してガス冷却手段13に接続される。このガス冷却手段13で、フィルター装置12を通過したガスは100℃から常温近くに冷却されて、減圧ポンプ14に送られる。これによって、排ガス中に含まれているフラーレン及び煤状物は、各単位濾過エレメント30の外側周囲に付着して回収される。なお、ガス冷却手段13は水を冷媒とした熱交換器からなる。また、減圧ポンプ14は、反応炉11内を減圧状態に保ち、反応炉11から発生するフラーレン及び煤状物を含む排ガスを、温度調整手段17を介してフィルター装置12に導く重要な役割を果たす。

#### 【0025】

一方、各単位濾過エレメント30の開口部31に設けられた送気口34には、それぞれ開閉バルブ36及びガス加圧機37を介して不活性ガスの一例である窒素ガスを供給するガスタンク38に接続されている。これによって、単位濾過エレメント30に多量のフラーレン及び煤状物が付着した場合には、開閉バルブ36を開いて、高圧の窒素ガスを単位濾過エレメント30内に吹き込み、付着したフラーレン及び煤状物を剥離し、これによって単位濾過エレメント30は逆洗浄される。これらの各単位濾過エレメント30の逆洗浄は、単位濾過エレメント30の群毎に行われ、結果として、このフラーレン製造設備10の連続運転を可能としている。

#### 【0026】

フィルター装置12のケーシング24の下部は、各単位濾過エレメント30から除去されたフラーレンと煤状物を含む粉体の貯留槽40を形成している。この貯留槽40に溜まった粉体は、下部の第1の排出バルブ41を含む粉体の自動排出手段42を介して回収ボックス43内に排出される。貯留槽40には、溜まっ

た粉体のレベルを測定する機器として作用する熱電対 4 4 が設けられている。

#### 【0027】

単位濾過エレメント 3 0 の外表面に付着している粉体の除去を行うと、フラー  
レンを含む煤状物は、貯留槽 4 0 内に溜まり、粉体のレベルは徐々に上昇し、熱  
電対 4 4 は粉体で埋設される状態となる。このため、熱電対 4 4 で検出される温  
度に変化が生じる。この熱電対 4 4 で貯留槽 4 0 内の温度を常時検出することに  
より、検出される温度の変化から、貯留槽 4 0 内の粉体の貯蔵量を検知するこ  
とができる。なお、貯留槽 4 0 の内側表面温度は 300 ~ 500 ℃ に調整され、し  
かも、20 ~ 200 torr 程度の減圧状態となっているので、溜まった粉体が  
水分等によって湿潤状態になることはなく、粉体の流動性は常時確保されている  
。

なお、貯留槽 4 0 を含むケーシング 2 4 の内側表面温度を 300 ℃ 以上とす  
ることによって、多環状芳香族化合物は気体状態を保持でき、単位濾過エレメント  
3 0 を通過し、粉体内に混ざることが極めて少ない。

#### 【0028】

自動排出手段 4 2 は、第 1 の排出バルブ 4 1 に接続した略円錐状の中間容器 4  
5 と、中間容器 4 5 の底部に第 2 の排出バルブ 4 6 を介して接続された回収ボッ  
クス 4 3 と、中間容器 4 5 及び回収ボックス 4 3 内の圧力を減圧状態に調整する  
排気ポンプ 4 7 と、これらの制御部 4 8 を有している。中間容器 4 5 は、例えば  
、ステンレス鋼で作られ、開閉バルブ 4 9 を介して排気ポンプ 4 7 に接続されて  
いる。なお、開閉バルブ 4 9 から排気ポンプ 4 7 への配管には圧力センサー 5 0  
が設けられている。圧力センサー 5 0 の出力信号は制御部 4 8 に入力されている  
。回収ボックス 4 3 は 例えば、ステンレス鋼で作ることができ、開閉バルブ 5  
1 を介して排気ポンプ 4 7 に配管を用いて接続されている。中間容器 4 5 と回収  
ボックス 4 3 には、それぞれ窒素ガスを供給する図示しないガス供給配管が設  
かれている。

#### 【0029】

制御部 4 8 はプログラマブルコントローラからなって、熱電対 4 4 及び圧力セ  
ンサー 5 0 の信号が入力され、第 1 、第 2 の排出バルブ 4 1 、4 6 、開閉バルブ

49、51を順次制御して、貯留槽40内に溜まった粉体を、中間容器45に移し、次に回収ボックス43に移している。この動作は、制御部48に組み込まれているプログラムに従って行われ、フィルター装置12内で行うフラーレンを含む煤状物の捕集作業と並行させて行い、フラーレンと煤状物の混合物を、連続作業で回収することができる。

#### 【0030】

続いて、このフラーレン製造設備10を用いたフラーレンの製造方法について説明する。

先ず、第1、第2の排出バルブ41、46及び全部の開閉バルブ36を閉じて、全部の開閉バルブ35を開き、減圧ポンプ14を運転し、反応炉11及びフィルター装置12内の圧力を減圧状態にする。フィルター装置12は調温ジャケット27に水蒸気を流入させ流出口から排出させてフィルター装置12の内部表面温度を、例えば200℃に調整する。配管通路18の外側に設けられた水冷配管19に水を流通させて、配管通路18を冷却する。

#### 【0031】

次いで、反応炉11のバーナ15に炭素水素燃料の一例であるトルエンと、酸素含有ガスの一例である酸素とアルゴンの混合ガスを供給し、不完全燃焼させてフラーレンを含む煤状物を生成させる。生成したフラーレンを含む煤状物は、同時に発生した気体（主成分は一酸化炭素ガス、水蒸気）中に浮遊した状態で、気流（排ガス）となって、配管通路18を経由して、フィルター装置12内に流入する。なお、反応炉11からのフラーレン及び煤状物を含む排ガスは、配管通路18内の移動中に冷却され、例えば、反応炉11から排出された1500～2000℃であった排ガスの温度は、フィルター装置12に流入する際には400℃（300～600℃であるのが好ましい）にまで冷却されている。

燃焼法によりフラーレンを製造する場合、圧力条件としては大気圧に対して減圧下で行うのが一般的であり、減圧度は適宜選択すればよい。具体的な圧力条件としては、例えば20～200torr（更に好ましくは、30～100torr）となるように、減圧ポンプ14の排気量が調整されている。

反応炉11内の温度条件としては、先述した圧力条件に応じて適宜選択すれば

よいが、中でも  $1500 \sim 2000^{\circ}\text{C}$  が好ましく、特に  $1700 \sim 1900^{\circ}\text{C}$  であることが好ましい。

#### 【0032】

フィルター装置 12 内に流入した排ガスは、フィルター装置 12 内に設けられた隔壁板 32 により流れが分岐され、濾過エレメント群毎に均等に排ガスが流れる。濾過エレメント群を構成している各単位濾過エレメント 30 では、外表面側から内表面側に向けて排ガスが透過するので、排ガス中に浮遊しているフラーレンと煤状物は単位濾過エレメント 30 の外表面側で捕集され付着する。一方、単位濾過エレメント 30 を通過した気体は、開閉バルブ 35、ガス冷却手段 13 を介して減圧ポンプ 14 の排気口から外部に排出される。

#### 【0033】

所定時間、反応炉 11 からの高温排ガスをフィルター装置 12 に流通させた後、各濾過エレメント群毎に単位濾過エレメント 30 の外表面側に付着したフラーレンを含む煤状物の剥落作業を行う。先ず、ガスタンク 38 より窒素ガスをガス加圧機 37 に導入して所定のガス圧力（例えば、 $0.001 \sim 0.1 \text{ MPa}$ ）まで加圧する。次いで、剥落作業を行う濾過エレメント群に所属する各単位濾過エレメント 30 の開口部 31 に設けられた送気口 34 に接続された排出配管の開閉バルブ 36 を開けると、窒素ガスは開口部 31 を経由して特定の単位濾過エレメント 30 内に流入する。

#### 【0034】

窒素ガスは、単位濾過エレメント 30 の内表面側から外表面側に流出し、その際、外表面側に形成されているフラーレン及び煤状物を浮き上がらせて剥落させる。なお、流出した窒素ガスは反応炉 11 から送られる排ガス中に混入し、他の単位濾過エレメント 30 を通じて減圧ポンプ 14 側に移動する。所定時間窒素ガスを流出させて剥落作業が終了すると、開閉バルブ 36 を閉じガス加圧機 37 を停止させて、開閉バルブ 35 を開ける。開閉バルブ 35 を開けることにより、剥落作業の終了した濾過エレメント群でのフラーレンを含む煤状物の捕集作業が再開される。残りの各濾過エレメント群に対して、上記と同様の作業を順次行ない各単位濾過エレメント 30 の外表面側に付着したフラーレンを含む煤状物の剥落

作業を行っていく。

#### 【0035】

剥落させたフラーレンを含む煤状物は粉体となって、フィルター装置12の下部の貯留槽40に溜まる。貯留槽40に設けられている熱電対44は、当初、貯留槽40内を流通している排ガスの温度を検出しているが、フラーレンを含む煤状物の貯留量が徐々に増えて熱電対44がフラーレンを含む煤状物で埋設される状態になると、熱電対44はフラーレンを含む煤状物の温度を検出することになる。このため、検出される温度が変化する。この温度変化が制御部48に入力されると、排気ポンプ47を運転し、開閉バルブ49を開けて中間容器45内を排気する。このとき、中間容器45内に空気等の酸素含有ガスが存在している場合は、図示しないガス供給配管から窒素ガスを流入させてガス置換を行ってから排気する。中間容器45内の圧力を圧力センサー50で検知しながら、フィルター装置12内と同一の圧力となった時点で開閉バルブ49を閉じて排気を停止する。

#### 【0036】

次いで、第1の排出バルブ41を開いて、フラーレン及び煤状物の混合物からなる粉体を中間容器45に落下させ、第1の排出バルブ41を閉じる。開閉バルブ51を開けて回収ボックス43内を排気し、中間容器45よりも減圧状態になった時点で第1の排出バルブ41を閉じる。その後、第2の排出バルブ46を開けて、中間容器45内の粉体を回収ボックス43内に移動させて、第2の排出バルブ46を閉じる。次いで、図示しないガス供給配管から窒素ガスを回収ボックス43内に流入させて、内部を大気圧と同圧にして封じる。その後、回収ボックス43を第2の排出バルブ46から切り離して、フラーレンを含む煤状物を次の煤状物とフラーレンとを分離する処理工程に移動する。

#### 【0037】

フラーレン含有煤状物からフラーレンと炭素系高分子成分（煤状物）とを分離する方法は特に制限はないが、例えばフラーレンと炭素系高分子成分を含む煤状混合物を抽出溶媒と混合して、フラーレンが溶解した抽出液を得る方法と、フラーレン及び炭素系高分子成分を含む煤状混合物を、不活性ガス等の存在下、即ち

、無酸素状態で高温加熱し、フラーレンを昇華分離する方法が挙げられる。

フラーレンを溶解した抽出液を得る場合の抽出溶媒としては、煤状物を溶解せず、フラーレンのみを溶解する芳香族炭化水素が用いられる。この芳香族炭化水素としては、分子内に少なくとも1つのベンゼン核を有する炭化水素化合物であり、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、シメン等のアルキルベンゼン類、1-メチルナフタレン等のアルキルナフタレン類、テトラリン等が挙げられる。

フラーレンが溶けた溶媒から、溶媒を気化させてフラーレンを回収する。

#### 【0038】

以上の実施例においては、図1に示すように、上部にバーナ15を有し、下部に排気口16を備えた倒立型の反応炉11を使用したが、例えば、図1に2点鎖線で示すように、下部にバーナ55を、上部に排気口56を備えた正立型の反応炉57を使用することもできる。この場合は、反応炉57内で生じた煤状物が、落下してバーナ55の上に堆積するので、適当な期間毎に掃除を行う必要がある。また、反応炉57内の排ガスの速度を増して煤状物の重力による落下を防止することもできる。

前記実施例に係るフィルター装置12に使用した各単位濾過エレメント30に、この単位濾過エレメント30を振動させる振動手段の一例である加振機を設けることも可能である。これによって、各単位濾過エレメント30に付着している粉体を更に効率的に剥離させることができる。

また、前記実施例に係るフラーレンの製造方法においては、耐熱性濾材として焼結金属製のものを使用したが、耐熱性濾材を多孔質セラミックを用いて構成することもできる。この場合の条件は、焼結金属製の単位濾過エレメントと同じであるが、多孔質セラミックを用いた単位濾過エレメントは、強度が下がるので、厚みを焼結金属製の単位濾過エレメントに比較して、2~5倍程度とし、その数

も更に増加する必要がある。

### 実験例

#### 【0039】

次に、本発明の作用及び効果を確認するために行った実験について説明する。

#### －実験1－

トルエンを原料として燃焼法により得られたフラー<sup>レ</sup>ンを含む煤状物3.8mgを、熱重量測定装置（セイコー社製 TG-DTA 6300）を用い、乾燥窒素ガス100cc／分中で、室温より20℃毎分にて1150℃まで加熱し、重量の変化を測定した。得られた結果を図2に示す。図2において、左縦軸は、重量3.8mgに対する減量率を、右縦軸は減量率の変化率を、横軸は加熱温度を示す。図2に示した、重量減少を示すグラフ、及び重量変化率を示すグラフから明らかな通り、温度が100℃以上となると重量が徐々に減少し、400℃付近から重量減少が加速されていることが判る。そして600℃以上の高温領域においてフラー<sup>レ</sup>ンを含む煤状物の重量が急激に減少する。これはフラー<sup>レ</sup>ンの昇華温度が400～800℃であることを考慮すると、煤状物中の多量のフラー<sup>レ</sup>ンが昇華することで、煤状物の急激な重量減が生じたことが判る。

#### 【0040】

#### －実験2－

この実験2の試料は、フィルター装置の入口温度を150度以下とした従来の燃焼法によって製造したフラー<sup>レ</sup>ンを含む煤状物を使用したものである。このフラー<sup>レ</sup>ンを含む煤状物を加熱した際に発生したガスの成分を、四重極形質量分析装置（日本電子製オートマスAM2-15型）を用いて測定した結果を図3に示す。基本的な測定条件は以下の通りである。

測定法	: EI法
ファーネス部温度	: 290℃
ransファーチューブ温度	: 285℃
GCオープン温度	: 285℃
インターフェース温度	: 285℃

イオン化室温度	: 260°C
フォトマル電圧	: 450V
イオン化電圧	: 70 eV
イオン化電流	: 300 μA
マスレンジ	: 10 ~ 400 a m u
スキャンスピード	: 1000 m s e c

#### 【0041】

図3において、縦軸はイオンスペクトルの相対強度を、横軸は加熱温度を示す。図3より、フラーレンを含む煤状物を加熱して発生したガス中には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物や、ナフタレン、アントラセン等の多環状芳香族化合物の存在を示すピークが、フラーレンの昇華温度より低い温度範囲において確認された。これによって、ベンゼン等の芳香族化合物はもちろん、多環状芳香族化合物も300°C以上では殆ど気化され、350°C以上では実質上その全部が気化されることが分かる。なお、図3において、TICは総イオンクロマトグラフを示し、 $m/z$ は分子量を示し、 $m/z 18$ は水、 $m/z 28$ はCO、 $m/z 44$ はCO<sub>2</sub>を示す。また、 $m/z 78$ はベンゼンを、 $m/z 92$ はトルエンを、 $m/z 106$ はキシレンを、 $m/z 128$ はナフタリンを、 $m/z 178$ はアントラセンを示す。

以上の実施例により、燃焼法によって得られた、フラーレン及び煤状物（炭素系高分子成分）を含み、更に一部に多環状芳香族化合物（少数環状芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエンを含む）を含む排ガスを、300°C（より好ましくは、350°C）以上に加熱すれば、多環状芳香族化合物の殆どを気体として除去することができる。更に、排ガスを600°C（より好ましくは、550°C）を超えない範囲で加熱すれば、フラーレンの大部分は気化しないことが分かる。従って、フィルター装置12を通過する排ガスの温度を、300~600°Cに保持することによって、多環状芳香族化合物を含ないフラーレンと煤状物の混合物を粉体として回収できることが分かる。

#### 【0042】

－実験3－

図1に示すフラーレン製造設備10を用いてフラーレンを製造した。反応炉11の上部に配置されているバーナ15は、外径が250mmの円板状の多孔質のセラミック焼結体を用いて構成され、多孔質のセラミック焼結体には25mm<sup>2</sup>当たり20～150個の微小孔が吐出口（噴出口）として形成されている。

炭化水素燃料としてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスに純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で200℃に加熱し、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給して200℃に加熱した。そして、トルエンガスの流量を435g／分、酸素ガスの流量を328.1g／分としてバーナ15に供給し、予混合して混合ガスとし、反応炉11内に吐出した。このとき、反応炉11内の圧力は40torrで、バーナ15から吐出された際の混合ガスの平均流速は、298Kにおいて302cm／秒であった。

このような条件でフラーレンを製造すると、反応炉11の出口から排出されるガスの温度は1400℃、フィルター装置12に流入する際のガスの温度は480～500℃であった。その結果、副生した煤状物Aに混在するフラーレンBの含有率（B／（A+B））は17.0%であった。なお、バーナ15の吐出部に煤状物が付着することなく、継続的に反応炉11の運転が可能となり、更に反応炉11内に付着した煤状物が落下した場合には、高速の気流で押し流されることが確認された。

#### 【0043】

図4は本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法に使用した耐熱性濾材の一例である18クロム・8ニッケルのオーステナイトステンレス鋼を用いた焼結金属製の単位濾過エレメント30の空気流比に対する圧力損失を示す。単位濾過エレメント30は、焼結金属を使用し、その実質厚みは0.56mmであり、空気流量1L/cm<sup>2</sup>／分に対して約7.5torrの圧損となる。円筒状の単位濾過エレメント30の外径は65mmで、長さは2500mmであり、このような単位濾過エレメント30を、図1に示すフィルター装置12では、78本使用している。これらの単位濾過エレメント30を6群に分け、それぞれの濾過エレメント群に、開閉バルブ36を介してガス加圧機37及び窒素ガスタンク38を

接続し、開閉バルブ 3 6 を順次開くことによって、単位濾過エレメント 3 0 の逆洗が順次できるようにした。

#### 【0 0 4 4】

各濾過エレメント群の内側には圧力センサーが設けられ、フィルター装置 1 2 内で単位濾過エレメント 3 0 の外側に設けられた圧力センサーとの差圧が 7. 5 ~ 11. 3 torr 中の適当な値（例えば 10 torr）で決められる逆洗開始圧力を超えた場合、他の濾過エレメント群が逆洗作業を行っていないことを条件にして、特定の開閉バルブ 3 6 を作動させて該当する濾過エレメント群の逆洗作業を行っている。逆洗作業は、単位濾過エレメント 3 0 の内側から外に向けて圧力 0. 4 MPa（約 4 kgf cm<sup>-2</sup>）の窒素ガス等の不活性ガスを流すことによって行っている。逆洗作業の時間は約 2 ~ 10 分程度とした。この場合、開閉バルブ 3 6 をオンオフしてパルス状の圧力を各単位濾過エレメント 3 0 内にかけるようにしてもよい。複数の濾過エレメント群の圧力が同時に又は少しの時間を置いて逆洗開始圧力を超えた場合には、先にオンになった濾過エレメント群、前回先に逆洗を行った濾過エレメント群を選択して逆洗を行い、この濾過エレメント群の逆洗作業が終わった後に、次の濾過エレメント群の逆洗作業をするようにプログラムが設定されている。

#### 【0 0 4 5】

この実験における配管通路 1 8 におけるガス流量は 6. 5 N m<sup>3</sup> / 時間で、そのガス温度は 500 °C であった。この時、フィルター装置 1 2 内で単位濾過エレメント 3 0 の外側の圧力は 34. 5 torr であった。これによって、フラーレンを含む煤状物が各単位濾過エレメント 3 0 の外側表面に付着し濾過が行われる。いずれかの濾過エレメント群の内外の圧力が、逆洗開始圧力を超えた場合には、前記した逆洗作業を行う。逆洗作業が完了した後の、濾過エレメント群の内外の圧力差は、4. 5 torr であり、逆洗直前時の圧力差は 7. 5 ~ 11. 3 torr であった。

以上の作業を繰り返して、120 時間に 156 kg のフラーレンを含む煤状物を回収（捕集）した。単位濾過エレメント 3 0 の外側には煤等の付着はなく、連続的に操業ができた。

## 特許請求の範囲

1. 反応炉内で炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解することにより、フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を生成させる第1工程と、前記フラーレン及び煤状物を含む気流を、多孔質セラミック材及び多孔質金属材の何れか1を素材とする耐熱性濾材を使用したフィルター装置によって、前記フラーレンと煤状物との混合物を回収する第2工程と、前記混合物から前記フラーレンを回収する第3工程とを有することを特徴とするフラーレンの製造方法。
2. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記第1工程で発生した高温の気流の温度を、温度調整手段によって300℃を超える600℃以下の範囲に温度調整することを特徴とするフラーレンの製造方法。
3. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記第3工程におけるフラーレンの回収は、前記混合物を溶媒に溶かして前記フラーレンを分離回収することによって行われることを特徴とするフラーレンの製造方法。
4. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記第3工程におけるフラーレンの回収は、前記混合物を無酸素状態で高温加熱し、前記フラーレンを気化させて、前記煤状物から分離することによって行うことを特徴とするフラーレン。
5. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記耐熱性濾材は、通過する前記気流の濾過流量能力が、0.2m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/分以上で、10m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/分以下の範囲にあることを特徴とするフラーレンの製造方法。
6. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記反応炉は、下部に前記フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を外部に排出する排気口が設けられることを特徴とするフラーレンの製造方法。
7. 請求項6記載のフラーレンの製造方法において、前記反応炉は、上部に炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解するバーナが設けられていることを特徴とするフラーレンの製造方法。
8. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記フィルター装置は、そ

それぞれ、前記耐熱性濾材からなって、多数の有底筒状の単位濾過エレメントを有し、該多数の単位濾過エレメントは複数の群に分割され、前記気流は、前記単位濾過エレメントの外側から内側に流入することを特徴とするフラーレンの製造方法。

9. 請求項 8 記載のフラーレンの製造方法において、前記単位濾過エレメントが詰まった場合には、該単位濾過エレメントの内側から外側に不活性ガスを流して、付着した前記混合物の剥離を行うことを特徴とするフラーレンの製造方法。

10. 請求項 9 記載のフラーレンの製造方法において、前記不活性ガスによる付着した前記混合物の剥離は、分割された濾過エレメント群毎に行なうことを特徴とするフラーレンの製造方法。

## 要 約

反応炉 1 1 内で炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解することにより、フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を生成させる。前記フラーレン及び煤状物を含む気流を、多孔質セラミック材及び多孔質金属材の何れか 1 を素材とする耐熱性濾材を使用したフィルター装置 1 2 によって、前記フラーレンと煤状物との混合物を回収し、この混合物からフラーレンを通常の方法によって回収する。これによって、フラーレンを大量に生成できる。